

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 19 936.4

**Anmeldetag:** 20. April 2000

**Anmelder/Inhaber:** Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,  
Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Wasch- und Reinigungsmittel

**Zusatz:** zu DE 199 58 471.0

**IPC:** C 11 D 17/00

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 16. Oktober 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Hoiß

Patentanmeldung

H 4318 - Zusatzanmeldung

5

Wasch- und Reinigungsmittel

Die vorliegende Anmeldung ist eine Zusatzanmeldung zur deutschen Patentanmeldung 199 58 471.0 (Anmeldetag: 04.12.1999). Die Stammanmeldung betrifft ein Wasch- und  
10 Reinigungsmittel enthaltend übliche Inhaltsstoffe, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine Wirkstoffzubereitung enthält, die mit einem LCST-Polymer konfektioniert ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend übliche Inhaltsstoffe sowie eine einen Wirkstoff enthaltende Zubereitung, die den Wirkstoff sowie  
15 eine LCST-Substanz enthält.

Die gesteuerte Freisetzung von Wirkstoffen spielt überall dort eine Rolle, wo der Wirkstoff nicht unmittelbar nach der Zuführung sondern erst zu einem bestimmten Zeitpunkt eines Verfahrens seine Wirkung entfalten soll. Vielfach müssen die Wirkstoffe, die erst in einer  
20 späteren Stufe dosiert werden sollen, manuell zugeführt werden.

Im pharmazeutischen Bereich nutzt man bei peroral zu verabreichenden Wirkstoffen das unterschiedliche Lösungsverhalten von Polymeren im sauren und alkalischen Milieu, d.h. wie im Magen und im Darm, aus, indem derartige Polymere zur Beschichtung von Tabletten etc.  
25 eingesetzt werden. Medikamente, die in den Darm gelangen sollen, werden üblicherweise mit einem Magensaft-resistenten Polymer beschichtet, welches sich erst im Darm auflöst.

In anderen Verfahren werden Temperaturkurven durchlaufen, so zum Beispiel bei der Sterilisation und Pasteurisierung von Lebensmitteln.

30

Auch Wasch- und Reinigungsverfahren weisen mehrere Aufheiz- und Abkühlphasen auf. Dabei werden insbesondere in der letzten Verfahrensstufe, z.B. dem letzten Spülgang einer Waschmaschine oder im letzten Spülgang einer Geschirrspülmaschine, im sogenannten Klarspülgang, verschiedene Wirkstoffe zugesetzt. Diese Wirkstoffe werden in den üblichen  
35 Wasch- und Reinigungsverfahren in der Regel als separate Mittel zugesetzt, sind aber nicht im eigentlichen Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittel enthalten.

In der internationalen Patentanmeldung WO98/49910 wird ein verkapseltes Material offenbart, wobei mindestens ein Teil des Materials während einer Hitzebehandlung in einer wässrigen Umgebung verkapselt ist und nach dem Abkühlen nach dieser Hitzebehandlung freigesetzt wird. Dieses Material ist mit einer Schicht aus einem hydrophoben filmbildenden Material und einer Schicht, die ein Material mit unterer kritischer Entmischungstemperatur (LCST-Polymer), die unterhalb der Temperatur der Hitzebehandlung liegt, beschichtet. Die verkapselten Materialien werden in der Lebensmittelindustrie in Sterilisationsprozessen eingesetzt

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Wasch- und -Reinigungsmittel für maschinelle Reinigungsverfahren zur Verfügung zu stellen, das einen Wirkstoff enthält, der in einem Wasch- oder Reinigungsverfahren, das ein oder mehrere Temperaturstufen durchläuft, erst nach einer Wärmebehandlung, z. B. erst in einem Klarspülgang freigesetzt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend übliche Wirk- und Inhaltsstoffe, worin die Wirkstoffe zumindest teilweise mit einem LCST-Polymer konfektioniert sind, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Wirkstoffe auf Trägermaterialien aufgebracht ist.

Wasch- und Reinigungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, Klarspüler für maschinelle Geschirrspülmittel; Textilwaschmittel sowie Textilnachbehandlungsmittel, wobei sowohl ausschließlich Wirkstoffe enthalten sein können, die erst in einer Verfahrensstufe nach der eigentlichen Reinigung bzw. Wäsche freigesetzt werden sollen, also während des eigentlichen Reinigungs- bzw. Waschvorgangs nicht verfügbar sind.

Erfindungsgemäß ist zumindest ein Teil der in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Wirkstoffe mit einem LCST-Polymer konfektioniert. Bei LCST-Substanzen handelt es sich um Substanzen, die bei niedrigen Temperaturen eine bessere Löslichkeit aufweisen als bei höheren Temperaturen. Sie werden auch als Substanzen mit unterer kritischer Entmischungstemperatur bezeichnet.

Erfindungsgemäß ist ein der Teil Wirkstoffe auf Trägermaterialien aufgebracht oder mit Trägermaterialien vermischt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, insbesondere flüssige und

empfindliche Wirk- und Inhaltsstoffe zunächst auf Trägermaterialien aufzubringen und anschließend weiter zu verarbeiten.

5 Trägermaterialien für die Wirk- und Inhaltsstoffe können aus allen aus dem Stand der Technik bekannten Materialien ausgewählt werden, die zur Herstellung von verdichteten Partikeln geeignet sind. Für den Fachmann ist es offensichtlich, daß sie gleichzeitig als Trägerstoff für diese Stoffe und auch als Bindemittel in daraus hergestellten Partikeln oder Formkörpern wirken können.

10 Als Trägermaterialien kommen sämtliche bei Raumtemperatur festen Substanzen in Frage, die eine ausreichende Absorptionskapazität für den/die Aktivstoff(e) aufweisen. Man kann dabei Stoffe auch auswählen, die im Reinigungsgang eine zusätzliche Wirkung entfalten, wobei sich Gerüststoffe besonders anbieten. Beispielsweise sind als Trägermaterialien Stoffe aus der Gruppe der festen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe einsetzbar, 15 vorzugsweise der Zeolithe, Bentonite, Silicate, wie Wassergläser, Disilicate, Carbonate, z. B. Alkalicarbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Phosphate, sowie der synthetische Polymere, wie z.B. Polyethylenglykole, insbesondere feste Polyethylenglykole, Polycarboxylate, quervernetzte Polycarboxylate, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Verseifungsgrad und Molekulargewicht oder Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, und bei Raumtemperatur feste 20 organische Oligocarbonsäuren. Auch die eingesetzten LCST-Polymere können als Trägermaterialien geeignet sein.

Das Konfektionieren der auf Trägermaterialien aufgetragenen Wirk- und Inhaltsstoffe kann in an sich bekannter Weise erfolgen und hängt von der Formulierung des fertigen Mittels ab. 25 Die Zubereitung kann z. B. durch einfaches Vermischen der einzelnen Inhaltsstoffe erfolgen. Es ist auch möglich, die Inhaltsstoffe der Zubereitung zu granulieren oder zu extrudieren. Wird die LCST-Substanz als Beschichtung aufgebracht, so können die einzelnen Inhaltsstoffe der Zubereitung als Granulate oder Extrudate vorkonfektioniert und anschließend beschichtet werden. Die Wirkstoffe können auch in Form von Kapseln 30 hergestellt werden, wobei das LCST-Polymer selbst die Kapselwand darstellen kann oder nachträglich auf eine den Wirkstoff enthaltene Kapsel aufgetragen wird. Es muss sich dabei nicht nur um eine einzelne Kapsel handeln. Ebenso ist ein Verbund an Kapseln, der z.B. durch Verkleben oder Verpressen einzelner Kapseln entsteht, einsetzbar. Eine Verarbeitung des Materials durch Tablettieren ist ebenfalls möglich.

Das Wasch- und Reinigungsmittel läßt sich besonders vorteilhaft in maschinellen Verfahren einsetzen, wo der Wirkstoff in einem Spülgang nach dem Waschschrift freigesetzt werden soll. Beispiele sind die maschinelle Textilwäsche und das maschinelle Reinigen von Geschirr sowohl im Haushalt als auch im gewerblichen Bereich. Durch die erfindungsgemäße Konfektionierung bleiben die Wirkstoffe nach einer Wärmebehandlung in einem flüssigen Medium, z. B. nach dem Hauptspül- oder -waschgang, zumindest teilweise unverändert und der Wirkstoff wird erst nach dem Abkühlen im Anschluss an die Wärmebehandlung, also im Spülgang, freigesetzt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird der verzögert freizusetzende Wirkstoff mit einer LCST-Substanz konfektioniert. Bei LCST-Substanzen handelt sich um Substanzen, die bei niedrigen Temperaturen eine bessere Löslichkeit aufweisen als bei höheren Temperaturen. Sie werden auch als Substanzen mit unterer kritischer Entmischungstemperatur bezeichnet. Je nach Anwendungsbedingungen sollte die untere kritische Entmischungstemperatur zwischen Raumtemperatur und der Temperatur der Wärmebehandlung, zum Beispiel zwischen 20°C, vorzugsweise 25°C und 100°C liegen, insbesondere zwischen 25°C und 50°C. Die LCST-Substanzen sind vorzugsweise ausgewählt aus alkylierten und/oder hydroxyalkylierten Polysacchariden, Celluloseethern, Polyisopropylacrylamid, Polyvinylmethylether, Copolymeren des Polyisopropylacrylamids sowie Blends dieser Substanzen.

Beispiele für alkylierte und/oder hydroxyalkylierte Polysaccharide sind Methylhydroxypropylmethylcellulose (MHPC), Ethyl(hydroxyethyl)cellulose (EHEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Methylcellulose (MC), Ethylcellulose (EC), Carboxymethylcellulose (CMC), Carboxymethylmethylcellulose (CMMC), Hydroxybutylcellulose (HBC), Hydroxybutylmethylcellulose (HBMC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Hydroxyethylcarboxymethylcellulose (HECMC), Hydroxyethylethylcellulose (HEEC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Hydroxypropylcarboxymethylcellulose (HPCMC), Hydroxyethylmethylcellulose (HEMC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC), Methylhydroxyethylpropylcellulose (MHEPC), Methylcellulose (MC) und Propylcellulose (PC) und deren Gemische, wobei Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose sowie die Alkalisalze der CMC und die leicht ethoxylierte MC oder Gemische der voranstehenden bevorzugt sind.

Weitere Polymere, die eine untere kritische Entmischungstemperatur in Wasser zeigen und die ebenfalls geeignet sind, sind Polymere von Mono- oder Di-N-alkylierten Acrylamiden, Copolymere von Mono- oder Di-N-substituierten Acrylamiden mit Acrylaten und/oder

Acrylsäuren oder Gemische von miteinander verschlungenen Netzwerken der oben genannten (Co)Polymere. Geeignet sind außerdem Polyethylenoxid oder Copolymere davon, wie Ethylenoxid/Propylenoxidcopolymere und Pfropfcopolymere von alkylierten Acrylamiden mit Polyethylenoxid, Polymethacrylsäure, Polyvinylalkohol und Copolymere davon, wie Polyvinylalkohol-Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylmethylether, Polyvinylcaprolactam, Polyvinylpyrrolidon und dessen Copolymere, Polyisopropylloxazolin, Polyaminosäuren, bestimmte Proteine wie Poly(VATGVV), eine sich wiederholende Einheit in dem natürlichen Protein Elastin und bestimmte Alginat sowie beliebige Gemische der voranstehenden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoffe mit einem weiteren Material beschichtet, welches bei einer Temperatur oberhalb der unteren Entmischungstemperatur der LCST-Substanz löslich ist bzw. einen Schmelzpunkt oberhalb dieser Temperatur oder eine retardierte Löslichkeit in Wasser aufweist, also oberhalb der unteren Entmischungstemperatur der LCST-Schicht abgelöst werden kann. Diese Schicht dient dazu, das Gemisch aus Wirkstoff und LCST-Substanz vor Wasser oder anderen Medien, die diese vor der Wärmebehandlung auflösen können, zu schützen. Diese weitere Schicht sollte bei Raumtemperatur nicht flüssig sein und hat vorzugsweise einen Schmelzpunkt oder Erweichungspunkt bei einer Temperatur, die gleich oder oberhalb der unteren kritischen Entmischungstemperatur des LCST-Polymers liegt. Besonders bevorzugt liegt der Schmelzpunkt dieser Schicht zwischen der unteren kritischen Entmischungstemperatur und der Temperatur der Wärmebehandlung. Die weitere Schicht kann in an sich bekannter Weise in Form einer Schmelze oder als Lösung/Emulsion aufgesprüht oder mittels Tauchverfahren aufgebracht werden.

In einer besonderen Ausgestaltung dieser Ausführungsform werden die LCST-Polymere und die weitere Substanz miteinander vermischt und auf das zu verkapselnde Material aufgebracht.

Bevorzugte Substanzen, die als weitere Schicht aufgebracht werden können, sind hydrophile Polymere, wie Polyvinylalkohole, Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidon, wasserlösliche Polysaccharide, wasserlösliche Polyurethane, Xanthan, Guar gum, Alginate, Chitosan, Cragreenan, Polyacrylate und Copolymere davon. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist als weitere Substanz einsetzbar.

Der eingesetzte und verzögert freizusetzende Wirkstoff kann in an sich bekannter Weise mit der LCST-Substanz und/oder dem weiteren Material verarbeitet, d.h. konfektioniert werden. Werden die Substanzen als Beschichtung auf den Wirkstoff bzw. die Zubereitung aufgebracht, können die Substanzen z.B. als Schmelze oder in Form einer Lösung oder Dispersion aufgesprüht werden, oder das Gemisch kann in die Schmelze, Lösung oder Dispersion eingetaucht oder in einem geeigneten Mischer damit vermischt werden. Auch das Beschichten in einer Wirbelbettapparatur ist möglich. Beim Sprühverfahren eignen sich alle in der Pharmazie und Lebensmitteltechnologie etablierten Verfahren zur Herstellung von beschichteten Tabletten, Kapseln und Partikeln. Die Polymersuspension bzw. -lösung wird dabei entweder diskontinuierlich in kleinen Portionen aufgesprüht, wobei die Partikel z.B. auf einem Förderband durch einen Flüssigkeitsschleier transportiert und anschließend im Luftstrom getrocknet werden oder kontinuierlich bei gleichzeitiger Trocknung durch den eingeblasenen Luftstrom in Wirbelschicht-, Fließbett- oder Flugschichtumhüllungsgeräten versprüht. Denkbar ist auch das Dragierverfahren, wenn den Dragiersirupen LCST-Polymere in ausreichend hoher Konzentration zugefügt werden. Das Aufbringen der zweiten Schicht erfolgt analog. Ein Coating in kommerziell erhältlichen Trommelcoatern ist ebenfalls möglich. Geeignet sind z.B. kommerziell erhältliche Coater, z.B. der Firmen Lödige, Driam, Manesty, GS.

Erfolgt die Konfektionierung der Wirkstoffe mit der LCST-Substanz indem die LCST-Substanz als Beschichtung aufgebracht wird, können in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die Wirkstoffe zunächst mit einer Schicht aus einem wasserlöslichen Polymer, z. B. Polyvinylalkohol, beschichtet werden, auf welche anschließend die LCST-Substanz aufgebracht wird.

Das wasserlösliche Polymer dient als Schutzschicht für die Wirkstoffe und soll das diffusive Eindringen von Wasser und somit ein vorzeitiges Auflösen und Freisetzen dieser vermeiden. Dem Fachmann ist offensichtlich, daß das Aufbringen von weiteren Schichten unter der Beschichtung mit LCST-Substanz auch dann möglich sind, wenn die Wirkstoffe ohne Trägersubstanz konfektioniert sind.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittels ist, dass Wirkstoffe, die in einer Verfahrensstufe nach einem Erwärmungsschritt freigesetzt werden sollen, d. h. im Klarspülgang, nicht gesondert zudosiert werden müssen. Die meisten Wasch- und Reinigungsvorgänge sowohl im gewerblichen Bereich als auch im Haushalt durchlaufen verschiedene Temperaturstufen. Insbesondere bei maschinellen Vorgängen



werden in den sogenannten Spülgängen, die einer Wasch- oder Reinigungsstufe bei erhöhter Temperatur folgen, in der Regel weitere Komponenten zugesetzt. Diese späteren Verfahrensstufen sind in der Regel Klarspülgänge, in denen die Anwender, je nach Vorgang, bestimmte Wirkstoffe zusetzen. Die Dosierung dieser Wirkstoffe erfolgt in der Regel separat  
5 entweder manuell oder über speziell dafür vorgesehene Vorrichtungen. Auch bei diesen Verfahren bietet der Einsatz der erfindungsgemäß konfektionierten Wirkstoffe eine Vielzahl von Vorteilen.

Als Wirk- und Inhaltsstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln, die mit der LCST-Substanz konfektioniert werden, kommen Tenside, Builder, Cobuilder, Säuren, bevorzugt Citronensäure, Amidosulfonsäure oder saure Salze wie Citrat und Hydrogensulfat, Enzyme, Duftstoffe, Farbstoffe Bleichmittel auf Halogen- oder Sauerstoffbasis nebst Bleichaktivatoren bzw. -katalysatoren, Komplexbildner, wie z.B. Phosphonate, einschließlich komplexierender Tenside in Betracht. Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten zusätzlich  
10 insbesondere Klarspültenside und Korrosionsinhibitoren. Textilwaschmittel enthalten üblicherweise neben den genannten Komponenten als Wirkstoffe Fluoreszenzmittel, optische Aufheller, Soil-repellants, Einlaufverhinderer, Textilavivage Knitterschutzmittel, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Antistatika, Enzyme, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel sowie UV-Absorber und Duftstoffe. Diese  
15 Wirkstoffe werden erfindungsgemäß mit einer LCST-Substanz konfektioniert und können in das erfindungsgemäße Mittel eingearbeitet werden. Im Waschverfahren werden sie in einem Spülgang nach dem Hauptspül- oder -waschgang freigesetzt.

Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten neben den Wirkstoffen als weitere Inhaltsstoffe  
25 beispielsweise Tenside, vorzugsweise ausgewählt aus den anionischen, nichtionischen, kationischen und amphoteren Tensiden. Die Tenside liegen vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte,  
30 insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs  
35 mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten

Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO bis 7 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel I,

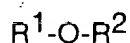


R-CO-N-[Z]

I

in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel II,



|

R-CO-N-[Z]

II

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können beispielsweise durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulf-

oxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

5 Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete Aniontenside.

15 Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

20 Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_{7-21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{9-11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Tensidzusammensetzungen bzw. Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

30 Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  $C_{8-18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind 35 wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit

eingeeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

5 Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht, die insbesondere bei höheren pH-Werten eingesetzt werden. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

10

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

15

Eine weitere Gruppe von Inhaltsstoffen sind die Gerüststoffe. In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und/oder Phosphate.

20

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

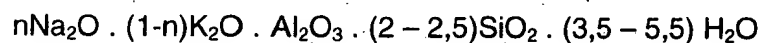
30

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern,

35

wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate weisen eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX<sup>®</sup> vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren  $(\text{HPO}_3)_n$  und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben

höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

5 Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte  $1,91 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $60^\circ$ ) und als Monohydrat (Dichte  $2,04 \text{ gcm}^{-3}$ ). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei  $200^\circ\text{C}$  in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), bei  
10 höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) und Maddrellisches Salz (siehe unten), übergehen.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt  $253^\circ$  [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat ( $\text{KPO}_3$ )<sub>x</sub>] und ist leicht löslich in Wasser.

15 Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte  $2,066 \text{ gcm}^{-3}$ , Wasserverlust bei  $95^\circ$ ), 7 Mol. (Dichte  $1,68 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $48^\circ$  unter Verlust von 5  $\text{H}_2\text{O}$ ) und 12 Mol. Wasser (Dichte  $1,52 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $35^\circ$  unter Verlust von 5  $\text{H}_2\text{O}$ ), wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit  
20 Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von  $1,62 \text{ gcm}^{-3}$  und einen Schmelzpunkt von  $73\text{--}76^\circ\text{C}$  (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) einen Schmelzpunkt von  $100^\circ\text{C}$  und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) eine Dichte von  $2,536 \text{ gcm}^{-3}$   
30 aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte  $2,56 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von  $1340^\circ$  und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen  
35 von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der

Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

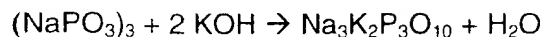
5 Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte  $2,534 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $988^\circ$ , auch  $880^\circ$  angegeben) und als Decahydrat (Dichte  $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $94^\circ$  unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf  $>200^\circ$  oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das  
10 Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in Form des **Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroscopisches Pulver mit der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$  dar, das** in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei  $25^\circ$   $10,4$  beträgt.

Durch Kondensation des  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  bzw. des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  entstehen höhermol. Natrium- und  
15 Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als  
20 kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit  $6 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisierendes, nicht hygroscopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel  $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{--O}]_n\text{--Na}$  mit  $n=3$ . In  $100 \text{ g}$  Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa  $17 \text{ g}$ , bei  $60^\circ$  ca.  $20 \text{ g}$ , bei  $100^\circ$  rund  $32 \text{ g}$  des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf  $100^\circ$  entstehen durch Hydrolyse etwa  $8\%$  Orthophosphat und  $15\%$  Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen  
30 entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer  $50 \text{ Gew.}\%$ igen Lösung ( $> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ,  $25\% \text{ K}_2\text{O}$ ) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite  
35 Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im



Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



5

Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

10

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

15

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

20

Weitere Geeignete Gerüstsubstanzen sind modifizierte Polyacrylate, insbesondere sulfonierte Polyacrylate, wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Sokalan<sup>(R)</sup> ES 95011 und Sokalan<sup>(R)</sup> ES 95012 (Hersteller: BASF AG, Ludwigshafen) im Handel erhältlich sind.

30

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch-

35

oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

5 Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

10 Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen  
15 deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser  
20 Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders  
25 geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

30 Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

35 Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

10 Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

20 Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid, wobei ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet.  
5 Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte  
10 Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar, die  
15 auch dazu in der Lage sind Schwermetallionen zu komplexieren. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate  
20 kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die  
25 Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

30 Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Eine weitere Klasse von Aktivsubstanzen, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, sind Bleichmittel, die ausgewählt werden können aus der Gruppe der  
35 Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so dass reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind. Werden Reinigungs- oder Bleichmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassyssäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Verbindungen enthalten sein. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet. Die voranstehend genannten Verbindungen werden vorzugsweise in Geschirrspülmitteln eingesetzt, wobei ihr Einsatz in Textilwaschmitteln nicht ausgeschlossen sein soll.

Um eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können

Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glycolurile, insbesondere 1,3,4,6-Tetraacetylglycoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere *n*-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (*n*- bzw. iso-NOBS), acylierte Hydroxycarbonsäuren, wie Triethyl-O-acetylcitrat (TEOC), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Isatosäureanhydrid und/oder Bernsteinsäureanhydrid; Carbonsäureamide, wie N-Methyldiacetamid, Glycolid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglycoldiacetat, Isopropenylacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin bzw. Gluconolacton, Triazol bzw. Triazolderivate und/oder teilchenförmige Caprolactame und/oder Caprolactamderivate, bevorzugt N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam und N-Acetylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Ebenso können Nitrilderivate wie Cyanopyridine, Nitrilquats und/oder Cyanamidderivate eingesetzt werden. Bevorzugte Bleichaktivatoren sind Natrium-4-(octanoyloxy)-benzolsulfonat, Undecenoyloxybenzolsulfonat (UDOBS), Natriumdodecanoyloxybenzolsulfonat (DOBS), Decanoyloxybenzoesäure (DOBA, OBC 10) und/oder Dodecanoyloxybenzolsulfonat (OBS 12). Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, enthalten.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-,

Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren geeignet, wobei solche Verbindungen bevorzugt eingesetzt werden, die in der DE 197 09 284 A1 beschrieben sind.

Als Enzyme kommen in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere  $\alpha$ -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen. Die Enzyme können in Wasch- und Reinigungsverfahren sowohl während der Wärmebehandlung als auch in dem Spülgang nach der Wärmebehandlung, also im Gemisch mit der LCST-Substanz, eingesetzt werden.

Um die durch Schwermetalle katalysierte Zersetzung bestimmter Waschmittel-Inhaltsstoffe zu vermeiden, können Stoffe eingesetzt werden, die Schwermetalle komplexieren. Geeignete Schwermetallkomplexbildner sind neben den bereits genannten Phosphonaten beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder Nitrilotriessigsäure (NTA) in Form der freien Säuren oder als Alkalimetallsalze und Derivate der voranstehenden sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten.



Diese Substanzen können auch erfindungsgemäß mit einer LCST-Substanz konfektioniert sein.

Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden, um den  
5 ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher  
neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt  
zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne  
Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether,  
Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden.  
10 Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat,  
p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat,  
Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat,  
Styrylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether,  
zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal,  
15 Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu  
den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen  
Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den  
Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt  
werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine  
20 ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche  
Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-;  
Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind  
Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl,  
Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie  
25 Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingearbeitet  
werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die  
Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere  
30 Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien  
haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe  
zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können. Es ist auch möglich,  
die Duftstoffe mit einer LCST-Substanz zu konfektionieren, so dass sie erst im Klarspülgang  
freigesetzt werden, was zu einem Dufteindruck beim Öffnen der Maschine führt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der mit der LCST-Substanz konfektionierte Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe der Tenside. Die Anwesenheit von Tensiden im Klarspülgang eines maschinellen Geschirrspülverfahrens wirkt sich positiv auf den Glanz und die Verringerung von Kalkablagerungen aus. Als Wirkstoffe im Klarspülgang werden üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Der Einsatz anderer Tenside z.B. anionischer Tenside ist aber nicht ausgeschlossen.

Als weitere Wirkstoffe, die in erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden können oder auch schon im Hauptspül- oder -waschgang freigesetzt werden, können die als maschinelle Geschirrspülmittel eingesetzten Mittel Korrosionsinhibitoren enthalten. Die Korrosionsinhibitoren werden insbesondere zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Wasch- und Reinigungsmittel, die zur Textilwäsche eingesetzt werden, können als Wirkstoffe, die erst im Spülgang freigesetzt werden, kationische Tenside enthalten.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Mitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkyl-

methyllummoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyl dimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

5

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

10

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

15

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter den Warenzeichen Stepantex® und Dehyquat® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

20

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat® 100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

25

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können sowohl in fester bis gelförmiger als auch als Pulver, Granulate, Extrudate, ein- oder mehrphasige Formkörper (Tabletten), Kapseln in beliebigen Formen oder als Pouches, d.h. Beutel aus wasserlöslicher Folie, vorliegen. Die einzelnen Formen sind durch übliche Herstellverfahren, die dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt sind, herstellbar.

30

Die im folgenden beschriebenen Ausführungsformen gelten auch für Mittel, in denen die Wirkstoffe ohne Trägersubstanz konfektioniert werden.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellen die erfindungsgemäßen Mittel Formkörper, im Stand der Technik auch als Tabletten bezeichnet, dar, die mehrere Phasen aufweisen, im folgenden Phasen A und B genannt, die in den

unterschiedlichen Wasch- und Spülgängen zum Einsatz kommen können, wobei die Phase(n) A die mit der LCST-Substanz konfektionierten Wirkstoffe sowie Trägermaterialien enthalten. Die Phase(n) A selbst können auch mit der LCST-Substanz beschichtet sein.

5 Die Wirkstoffe in der (den) Phase(n) A werden vorzugsweise erst in einer Verfahrensstufe nach einer Wärmebehandlung, vorzugsweise im Klarspülgang freigesetzt und die Wirkstoffe der Phasen B vor oder während der Wärmebehandlung, z. B. im Hauptwasch- bzw. spülgang.

10 Die Phasen A und B der Formkörper können jeweils unabhängig voneinander durch ein verpressenden oder nichtverpressendes Verfahren hergestellt werden. Zu den **verpressenden Verfahren zählt z.B. die Tablettierung in einer Tablettenpresse. Beispiele für** nichtverpressende Verfahren sind Sinterverfahren, Mikrowellenverfahren, Schmelzverfahren, Spritzguß-, Strangguß- oder Extrusionsverfahren.

15

Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise erfolgen. In einer möglichen Ausführungsform werden die Phasen A und B separat hergestellt und anschließend miteinander verbunden.

20 In dieser Ausführungsform enthalten die Phase A als Wirkstoffe Tenside, insbesondere Klarspültenside, Builder/Cobuilder, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Silberschutzmittel, Duftstoffe sowie ggf. in geringen Mengen weitere Inhaltsstoffe.

25 Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Wirkstoffe der Phase(n) A bzw. die Phase(n) A selbst mit der LCST-Substanz beschichtet werden. In Abhängigkeit von der Wasserlöslichkeit der Wirkstoffe kann zunächst, wie bereits oben beschrieben, eine sog. Unterbeschichtung mit einem wasserlöslichen Polymer und anschließend die LCST-Substanz aufgebracht werden.

30

Die Phase B kann wiederum aus mehreren Einzelphasen bestehen, die ggf. an der Außenfläche des Formkörpers optisch unterscheidbar sind, z. B. durch unterschiedlichen Beschaffenheit der Oberfläche, Farbe, etc. Auch die einzelnen Phasen der Phase B können durch unterschiedliche Verfahren erhalten werden.

35

Die Phase B stellt vorzugsweise einen Basisformkörper aus üblichen Inhaltsstoffen für maschinelle Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, dar, der bereits für die Einarbeitung der Phasen A vorgefertigte Aussparungen (Kavität) aufweist. In die Phase B können eine oder mehrere Phasen A eingebracht werden. Das Verbinden der Phasen A und B kann beispielsweise durch einfaches Einlegen, Einkleben, Gießen oder Pressen erfolgen.

In einer weiteren Ausführungsform liegen die Phasen B als loses Vorgemisch vor, in das die Phasen A eingelegt werden und das anschließend gepreßt oder in sonstiger Weise erhärtet wird.

~~Im erfindungsgemäßen Mittel ist ein Teil der Wirkstoffe derart eingearbeitet, dass sie im Hauptspül- oder -waschgang (und auch in optionalen Vorspülgängen) nicht bzw. nur in untergeordnetem Maße freigesetzt wird. Hierdurch wird erreicht, dass Wirkstoffe erst im Klarspülgang ihre Wirkung entfalten. Neben dieser chemischen Konfektionierung ist je nach Typ der Geschirrspülmaschine bzw. Textilwaschmaschine eine physikalische Konfektionierung erforderlich, damit die wirkstoffhaltigen Partikel beim Wasserwechsel in der Maschine nicht abgepumpt werden und damit dem Klarspülgang nicht mehr zur Verfügung stehen.~~

Haushaltsübliche Geschirrspülmaschinen enthalten beispielsweise vor der Laugenpumpe, welche das Wasser bzw. die Reinigungslösung nach den einzelnen Reinigungsgängen aus der Maschine pumpt, einen Siebeinsatz, der ein Verstopfen der Pumpe durch Schmutzreste verhindern soll. Die Konfektionierung des eingesetzten Wirkstoffs ist hinsichtlich seiner Größe und Form vorzugsweise so gestaltet, dass es den Siebeinsatz der Geschirrspülmaschine nach dem Reinigungsgang, d.h. nach Belastung durch Bewegung in der Maschine und der Reinigungslösung, nicht passiert. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass im Klarspülgang der Wirkstoff vorhanden ist und erst in diesem Spülgang freigesetzt wird und den gewünschten Klarspüleffekt bringt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass die den Wirkstoff enthaltende Zubereitung bzw. der Wirkstoff selbst derart konfektioniert ist, dass sie Teilchengrößen zwischen 0,1 und 35 mm, vorzugsweise zwischen 1,0 und 25 mm und insbesondere zwischen 2 und 20 mm aufweist.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen mit LCST-Substanzen konfektionierten Mittel bzw. Zubereitungen üblichen pulverförmigen oder granulären Maschinengeschirrspülmitteln zugemischt.

5 In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln kann die den Wirkstoff enthaltende mit einer LCST-Substanz konfektionierte Zubereitung mit den vorstehend genannten Größen aus der Matrix der anderen teilchenförmigen Inhaltsstoffe herausragen, die anderen Partikel können aber ebenfalls Größen aufweisen, die im genannten Bereich liegen, so dass insgesamt ein Wasch- und Reinigungsmittel formuliert wird, das aus großen  
10 Reinigungsmittelpartikeln und den Wirkstoff enthaltenden Partikeln besteht. Insbesondere, wenn die den Wirkstoff enthaltenden Partikel eingefärbt sind, beispielsweise also eine rote, blaue, grüne oder gelbe Farbe aufweisen, ist es aus optischen Gründen für das Erscheinungsbild des Produkts, d.h. des gesamten Reinigungsmittels von Vorteil, wenn diese Partikel sichtbar größer sind als die Matrix aus den Teilchen der übrigen Inhaltsstoffe  
15 des Mittels. Hier sind erfindungsgemäße teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel bevorzugt, die Teilchengrößen zwischen 200 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 300 und 2500 µm und insbesondere zwischen 400 und 2000 µm aufweisen.

Der optische Reiz solcher Zusammensetzungen kann außer durch die Einfärbung der  
20 erfindungsgemäßen Mittel bzw. der den Wirkstoff enthaltenden Zubereitung auch durch kontrastierende Einfärbung der Pulvermatrix oder durch die Form dieser Zubereitungen erhöht werden. Da bei der Herstellung der den Wirkstoff enthaltenden Zubereitungen auf technisch unkomplizierte Verfahren zurückgegriffen werden kann, ist es problemlos möglich, diese in den unterschiedlichsten Formen anzubieten. Neben der Partikelform, die  
25, Kugelgestalt aufweisen kann, sind beispielsweise zylindrische oder würfelförmige Partikel herstell- und einsetzbar. Auch andere geometrische Formen lassen sich realisieren. Spezielle Produktausgestaltungen können beispielsweise den Wirkstoff als sternchenförmige Zubereitungen enthalten. Auch Scheiben bzw. Formen, die als Grundfläche Pflanzen und Tierkörper, beispielsweise Baum, Blume, Blüte, Schaf, Fisch usw.  
30 zeigen, sind problemlos herstellbar. Interessante optische Anreize lassen sich auf diese Weise auch dadurch schaffen, dass man, wenn der Wirkstoff im Klarspülgang eines maschinellen Geschirrspülverfahrens freigesetzt wird, in Form eines stilisierten Glases herstellt, um den Klarspüleffekt auch im Produkt optisch zu unterstreichen. Der Phantasie sind hierbei keine Grenzen gesetzt.

Werden die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel als Pulvermischung formuliert, so kann – insbesondere bei stark unterschiedlichen Größen von Wirkstoffzubereitung, das z. B. Klarspülerpartikeln, und Reinigungsmittel-Matrix – einerseits bei Rüttelbelastung des Pakets eine teilweise Entmischung eintreten, andererseits kann die Dosierung in zwei  
5 aufeinanderfolgenden Reinigungsgängen unterschiedlich sein, da der Verbraucher nicht immer zwingend gleich viel Reinigungsmittel und Wirkstoff, z. B. Klarspüler, dosiert. Sollte gewünscht sein, technisch eine immer gleiche Menge pro Reinigungsgang einzusetzen, kann dies über die dem Fachmann geläufige Verpackung der erfindungsgemäßen Mittel in Beuteln aus wasserlöslicher Folie realisiert werden. Auch teilchenförmige Wasch- und  
10 Reinigungsmittel, bei denen eine Dosiereinheit in einen Beutel aus wasserlöslicher Folie eingeschweißt vorliegt, sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Hierdurch hat der Verbraucher nur noch einen Beutel, der beispielsweise ein Reinigungsmittel-Pulver und mehrere optisch hervortretende in speziellen Zubereitungen  
15 eingearbeitete Wirkstoffe enthält, in das Dosierfach seiner Wasch- bzw. Geschirrspülmaschine einzulegen. Diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher eine optisch reizvolle Alternative zu herkömmlichen Reinigungsmitteltabletten.

In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist das erfindungsgemäße Mittel  
20 ein es ein Textilwaschmittel, das als Wirk- und Inhaltsstoffe, die mit der LCST-Substanz konfektioniert sind, kationische Tenside enthält. Wie auch voranstehend für die Geschirrspülmittel beschrieben können auch die Textilwaschmittel als ein oder m mehrphasige Formkörper analog den beschriebenen Ausgestaltungen vorliegen.

25 Werden die erfindungsgemäßen Mittel als bzw. in Textilwaschmitteln eingesetzt, so kann die Dosierung über die Einspülkammer oder mittels einer Dosierhilfe direkt in die Trommel erfolgen. Die Teilchengröße sollte dabei so bemessen sein, daß sie größer ist als die Lochweite in der Waschtrommel bzw. in den Sieben.

### Beispiele

#### Beispiel 1:

Es wurde ein maschinelles Geschirrspülmittel auf folgende Weise hergestellt:

5

60 Gew.% des Klarspültensids Polytergent SLF 18B45 der Firma Olin wurde auf 15 Gew.-% des Trägermaterials Polytrap der Firma Advanced Polymer Systems aufgebracht, so dass ein rieselfähiges Granulat entstand. Dieses wurde mit 25 Gew.% PEG 6000 vermengt und in einer Tablettenpresse zu Presslingen zu je 1 g verpresst. Auf diese Presslinge wurden durch  
10 mehrmaliges Eintauchen in eine 8%ige Lösung von Poly-N-Isopropylacrylamid (PIPAAm) in Aceton/Isopropanol 40:60 eine Beschichtung aus dem LCST-Polymer aufgebracht. Nach Abtrocknen des Lösungsmittels wurde wiederum im Tauchverfahren ein Coating aus Paraffin mit einem Schmelzpunkt von 50°C aufgebracht.

Diese Zubereitung wurde auf verschiedene Weisen zusammen mit einem gewöhnlichen  
15 Geschirrspülmittel (Somat; Handelsprodukt der Anmelderin) dosiert:

1. Es wurde zusammen mit handelsüblichem Somat-Pulverreiniger in das Dosierkästchen der Geschirrspülmaschine gegeben.
2. Es wurde in eine Kavität einer Somat-Reinigertablette eingeklebt bzw. lose eingelegt.
3. Es wurde in einer Tablettenpresse in das lose Vorgemisch einer Somat-Reinigertablette  
20 eingelegt und mit diesem zusammen zu einem Formkörper verpresst.
4. Es wurde in das lose Vorgemisch für einen Sinterformkörper nach ... eingelegt. Anschließend wurde das Pulver verfestigt.

Die Funktion dieser Reinigungsmittelkonfektionierungen wurde anschliessend in einer  
25 handelsüblichen Haushaltsgeschirrspülmaschine der Firma Miele G 683SC getestet. Es zeigte sich in allen Fällen wie gewünscht, dass sich der Somat-Reiniger sowohl als Pulver als auch als Tablette im Reinigungsgang (wahlweise 55°C- oder 65°C-Programm) auflöste, während die den Klarspüler enthaltende Formulierung bis zum Beginn des Klarspülganges erhalten blieb. Sie zerfiel in den ersten Minuten des Klarspülganges und setzte wie  
30 gewünscht das Klarspültensid frei.

#### Beispiel 2:

Presslinge mit einem höheren Anteil an Klarspültensid wurden folgendermaßen formuliert:

72 Gew.% des Klarspültensids Polytergent SLF 18B45 der Firma Olin wurde auf 18 Gew.-%  
35 des Trägermaterials Polytrap der Firma Advanced Polymer Systems aufgebracht, so dass ein rieselfähiges Granulat entstand und dieses mit 10 Gew.% PEG 6000 vermengt und in



einer Tablettenpresse zu Presslingen zu je 1 g verpresst. Anschließend wurde weiter wie in Beispiel 1 beschrieben verfahren.

Beispiel3:

5 Die 3 Komponenten Polytergent, Polytrap und PEG 6000 wurden in einem Mischer vermengt, so dass ein sehr homogenes, leicht formbares Gemisch entstand. Dieses ließ sich entweder im Extruder oder als Schmelze wie in Beispiel 1 beschrieben weiterverarbeiten.

10 Beispiel 4:

Es wurde ein maschinelles Geschirrspülmittel auf folgende Weise hergestellt:

Wie in Beispiel 1 wurde 60 Gew.-% des Klarspültensids auf 20 Gew.-% Trägermaterial  
aufgebracht, so dass ein rieselfähiges Granulat entstand. Zu diesem Granulat werden 20  
Gew.-% einer 10%igen Lösung von PIPAAm in Aceton zugemischt. Nach weitgehendem  
15 Verdampfen des Lösungsmittels wurde das erhaltene Granulat in einer Tablettenpresse zu  
Presslingen von etwa 1g verpresst. Diese Presslinge wurden anschließend im  
Tauchverfahren mit Schellack (Schmelzpunkt 50°C) beschichtet.

Die Konfektionierung mit dem Reiniger und der Funktionstest wurden analog Beispiel 1  
20 ausgeführt. Auch konnte man beobachten, dass die klarspülerhaltige Konfektionierung bis  
zu Beginn des Klarspülganges nicht zerfiel, dann aber während der ersten Minuten des  
Klarspülganges den Klarspüler freisetzte.

Beispiel 5:

25 Eine klarspülerhaltige Zubereitung wurde wie in Beispiel 1 oder in Beispiel 2 hergestellt, mit  
dem Unterschied dass auf das Paraffincoating verzichtet wurde. Der klarspülerhaltige,  
LCST-Polymer-beschichtete Pressling wurde in einer Tablettenpresse in das lose  
Vorgemisch einer Somat-Reinigertablette eingelegt und mit diesem zusammen zu einem  
Formkörper verpresst, so dass dieser sich in etwa in dessen Zentrum befand.

30 Durch diese Konfektionierung wurde erreicht, dass das LCST-Polymer nicht mit kaltem  
Spülwasser in Kontakt kommt, solange der umgebende Reiniger noch nicht gelöst ist. Nach  
dessen Auflösung ist die Spülflotte bereits so heiß, dass die LCST überschritten ist und die  
klarspülerhaltige Formulierung bis zum Beginn des Klarspülganges nicht zerfällt, jedoch in  
35 dessen ersten Minuten zerfällt und den Klarspüler wie gewünscht freisetzt.

Beispiel 6

35 Gew.-% Polyvinylalkohol (Clariant PVAI Mowiol® 4-88), 15 % Polyvinylacetat (Dow PVAc DLP 101) und 50% Polytergent® SLF 18B45 wurden miteinander bei einer Temperatur von 70°C vermischt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde dieses Gemisch portioniert (1g) und formgebend verarbeitet, z.B. zu Zylindern oder Kugeln. Die formgebende Verarbeitung erfolgte durch Verpressen mit einer optionalen anschließenden Verrundung. Auf diese Formlinge wurde durch mehrmaliges Eintauchen in eine 8%ige Lösung von Poly-N-Isopropylacrylamid (PIPAAM) in Aceton/Isopropanol 40:60 eine Beschichtung aus dem LCST-Polymer aufgebracht. Nach Abtrocknen des Lösungsmittels wurde wiederum im Tauchverfahren ein Coating aus Paraffin mit einem Schmelzpunkt von 50°C aufgebracht. Der so hergestellte Reinigungsmittelbestandteil wurde mit einer Somat-Tablette entsprechend dem Beispiel 1 konfektioniert.

Beispiel 7

Die mit dem LCST-Polymer, aber noch nicht mit Paraffin beschichtete Wirkstoffzubereitung aus Beispiel 6 wurde in eine geeignet ausgeformte Kavität des Reinigungsmittelformkörpers eingelegt. Anschließend wurde die Kavität mit einer Substanz, die einen Schmelzpunkt oberhalb der LCST (z.B. Paraffin) oder eine retardierte Löslichkeit aufwies, verschlossen.

Beispiel 8

45 Gew.-% Polyvinylalkohol (Erkol® 05/140), 15 % PEG 6000 und 40 % Polytergent® SLF 18B45 wurden miteinander bei einer Temperatur von 90°C vermischt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde dieses Gemisch analog Beispiel 6 weiterverarbeitet.

Beispiel 9:

Es wurde ein Granulat aus folgenden Inhaltsstoffen hergestellt:

- 23,2% Polytergent SLF 18 B45
- 51,4% Soda
- 14,8% Zeolith X
- 3,2% Wasserglas 3,3
- 0,4% Salze
- 7% Wasser

Dieses Granulat wurde auf einer Tablettenpresse zu Tabletten mit einem Gewicht von je 2,3 g verpreßt.

Auf dieses Granulat wurden folgende Beschichtungen aufgebracht:

Eine erste Schicht bestehend aus PVAI (Erkol M05/20)

Eine Weitere Schicht Polyisopropylacrylamid

Eine dritte Schicht bestehend aus Schellack

5

Die Konfektionierung der Basistablette und der Funktionstest wurden entsprechend Beispiel 1 durchgeführt.

Beispiel 10:

10 Es wurde ein Granulat mit folgenden Inhaltsstoffen hergestellt:

- 30% Polytergent SLF 18 B45
- 46,7% Erkol M05/140
- 11,7% Erkol 48/20
- 5,8% Luviskol VA 64 (BASF)
- 15 - 5,8% Wasserglas übertrocknet.

Dieses Granulat wurde mit einer Tablettenpresse zu Preßlingen von je 1,5g verpreßt. Auf dieses Preßlinge wurde entsprechend Beispiel 1 eine Beschichtung aus Polyisopropylacrylamid aufgebracht. Nach dem Abtrocknen der Beschichtung wurde eine  
20 weitere Schicht aus Schellack aufgebracht.

Die Montage mit der Basistablette und der Funktionstest wurden entsprechend Beispiel 1 durchgeführt.

Beispiel 11:

25 Auf die Preßlinge aus Beispiel 9 wurde eine Beschichtung durch Tauchen in eine alkoholische Lösung aus Lutonal M 40 (Polyvinylmethylether, BASF) aufgebracht. Anschließend wurde eine weitere Beschichtung aus Wachs oder Schellack aufgebracht. Die Montage mit der Basistablette und der Funktionstest wurden entsprechend Beispiel 1 durchgeführt.

30

Beispiel 12:

Es wurden folgende Stoffe miteinander vermischt:

- 13,34% Polytergent SLF 18B45
- 4,45% PEG 20000
- 35 - 11,86% Erkol 05/140
- 1,19% Paraffin, Smp. 57°C - 60°C

- 42,23% PEG 6000
- 26,93% Turpinal 2NZ

Diese Mischung wurde unter Rühren erwärmt, bis sie eine gießfähige Konsistenz aufwies.

5     Danach wurden daraus Kugeln mit einem Gewicht von je 4g gegossen.

Nach dem Erkalten wurden diese Kugeln entsprechend Beispiel 1 mit PIPAAm und Wachs oder mit Schellack beschichtet, mit dem Basisformkörper montiert und getestet.

#### Beispiel 13:

10     Es wurde ein Granulat aus folgenden Stoffen hergestellt:

- 23,79% Polytergent SLF-18 B-45
- 61,86% Soda
- 3,33% Na-Disilicat
- 10,25% Wasser

15     Dieses Granulat wurde in einer Wirbelschichtanlage mit 0,77% Polyvinylalkohol Erkol M05/140 beschichtet. Anschließend wurde es auf einer Tablettenpresse zu Preßlingen von je 2,3g verpreßt.

Diese Preßlinge wurden entsprechend Beispiel 1 mit PIPAAm beschichtet und anschließend mit Wachs oder Schellack. Danach wurden sie wieder entsprechend Beispiel 1 mit einer  
20     Reinigertablette montiert und getestet.

Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend übliche Wirk- und Inhaltsstoffe, worin die Wirkstoffe zumindest teilweise mit einem LCST-Polymer konfektioniert sind, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Teil der Wirkstoffe auf Trägermaterialien aufgebracht ist.  
5
2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägermaterialien ausgewählt sind aus Zeolithen, Bentoniten, Silicaten, z.B. Wassergläser, Disilicaten, Carbonaten, insbesondere Alkalicarbonaten, Hydrogencarbonaten, Sulfaten, Phosphaten sowie synthetischen Polymeren, wie z.B. Polyethylenglykolen, Polycarboxylaten, quervernetzten Polycarboxylaten, Polyvinylalkoholen mit unterschiedlichem Verseifungsgrad oder Polyvinylacetat, und bei Raumtemperatur festen organischen Oligocarbonsäuren, .  
10
3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das LCST-Polymer ausgewählt ist aus Cellulosederivaten, Mono- oder Di-N-alkylierten Acrylamiden, Copolymeren von Mono- oder Di-N-substituierten Acrylamiden mit Acrylamiden und/oder Acrylaten bzw. Acrylsäuren, Polyvinylalkohol und Copolymere davon, wie Polyvinylalkohol-Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylmethylether, Polyvinylcaprolactam, Polyvinylpyrrolidon und dessen Copolymere, Polyisopropylloxazolin, Polyaminosäuren und/oder Proteine.  
15  
20
4. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mit dem LCST-Polymer konfektionierte Wirkstoffzubereitung mit einer weiteren Substanz beschichtet ist, die bei einer Temperatur oberhalb der unteren Entmischungstemperatur der LCST-Substanz löslich ist bzw. einen Schmelzpunkt oberhalb dieser Temperatur oder eine retardierte Löslichkeit in Wasser aufweist.  
25
5. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weiteren Substanz ausgewählt ist aus hydrophilen Polymeren, wie Polyvinylalkoholen, Polyethylenglykolen, wasserlöslichen Polysacchariden, wasserlöslichen Polyurethanen, Xanthan, Guar gum, Alginaten, Chitosan, Cragreenan, Polysulfonaten, Schellack, Polyacrylaten und Copolymeren davon sowie beliebigen Mischungen der voranstehenden.  
30  
35

6. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffe und Trägermaterial mit der LCST-Substanz beschichtet sind.
- 5 7. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffe und Trägermaterial zunächst mit einer Schicht aus einem wasserlöslichen Polymer beschichtet sind, auf die die LCST-Substanz aufgebracht wird.
- 10 8. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Schicht aus wasserlöslichem Polymer Polyvinylalkohol enthält.
- 15 9. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Mittel in fester bis gelförmiger Form, als Pulver, Granulate, Extrudate, ein- oder mehrphasige Formkörper, Kapseln beliebiger Form oder als Pouches vorliegen.
- 20 10. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein maschinelles Geschirrspülmittel ist und als Wirk- und Inhaltsstoffe, die mit der LCST-Substanz konfektioniert sind, Builder, Cobuilder, Säuren, wie Citronensäure, Amidosulfonsäure, Citrat, Hydrogensulfat, Tenside, Duftstoffe, Farbstoffe, Bleichmittel, bevorzugt einen Aktivchlorträger, und Komplexbildner, Soil-repellants, wie z.B. Phosphonate einschließlich komplexierenden Tensiden sowie beliebige Mischungen der voranstehenden und weitere übliche Inhaltsstoffe enthält.
- 25 11. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** es Phasen A und B aufweist, wobei die Phase(n) A, die mit der LCST-Substanz konfektionierten Wirkstoffe sowie Trägermaterialien enthält.
- 30 12. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Phase(n) A Wirkstoffe enthält, welche erst in einem Spülgang nach der eigentlichen Geschirreinigung freigesetzt werden, vorzugsweise im Klarspülgang.
- 35 13. Wasch- und Reinigungsmittel, nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wirkstoffe ausgewählt sind aus Tensiden, insbesondere Klarspültensiden,

Buildern/Cobuildern, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Silberschutzmittel, Duftstoffen sowie ggf. in geringen Mengen weiteren Inhaltsstoffen.

- 5      14.    Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Phasen A und B jeweils unabhängig voneinander durch ein verpressenden oder nichtverpressendes Verfahren erhalten werden.
- 10      15.    Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie durch ein verpressendes Verfahren, wie Tablettierung in einer Tablettenpresse, erhalten werden.
- 15      16.    Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie durch ein nichtverpressendes Verfahren, wie ein Sinterverfahren, Mikrowellenverfahren, Schmelzverfahren, Spritzguß-, Strangguß- oder Extrusionsverfahren, erhalten werden.
- 20      17.    Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 11 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Phase B einen Basisformkörper aus üblichen Inhaltsstoffen für maschinelle Geschirrspülmittel darstellt.
18.    Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 11 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Phase B aus mehreren Einzelphasen besteht, die ggf. an der Außenfläche des Formkörpers optisch unterscheidbar sind.
19.    Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 11 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** die einzelnen Phasen der Phase B durch unterschiedliche Verfahren erhalten werden können.
- 30      20.    Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 11 bis 19 **dadurch gekennzeichnet, daß** die Phase B einen Vorformling darstellt, der mindestens eine Kavität aufweist, in welche eine oder mehrere Phasen A eingebracht werden können.
- 35      21.    Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 11 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Phase(n) A in die Kavität(en) der verpressten oder gehärteten Phase B eingeklebt, eingelegt, eingegossen oder eingepreßt sind.

22. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 11 bis 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Phase(n) A in das lose Vorgemisch der Phase B eingelegt und diese anschließend gepreßt oder erhärtet wird.

5

23. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Textilwaschmittel ist und als Wirk- und Inhaltsstoffe, die mit der LCST-Substanz konfektioniert sind, kationische Tenside enthält.

10



**Zusammenfassung**

- 5 Es wird ein Wasch- und Reinigungsmittel beansprucht, das übliche Wirk- und Inhaltsstoffe enthält, worin die Wirkstoffe zumindest teilweise mit einem LCST-Polymer konfektioniert sind, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Teil der Wirkstoffe auf Trägermaterialien aufgebracht ist.